

51

Int. Cl.:

G 03 c, 1/82

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 57 b, 1/82

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 036 717

Aktenzeichen: P 20 36 717.3

Anmeldetag: 24. Juli 1970

Offenlegungstag: 3. Februar 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Antistatische Rückschichten für photographisches Filmmaterial

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Agfa-Gevaert AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Kruck, Peter, Dr., 5000 Köln-Stammheim;
Bonin, Wulf v., Dr., 5090 Leverkusen;
Himmelmann, Wolfgang, Dr., 5670 Opladen;
Meyer, Karl-Otto, Dr., 5090 Leverkusen

DT 2036717

2036717

AGFA-GEVAERT AG

PATENTABTEILUNG

za-mka

LEVERKUSEN

23. JULI 1970

Antistatische Rückschichten für photographisches Filmmaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein photographisches Filmmaterial mit verbesserten antistatischen Rückschichten.

Bei der Herstellung und der Verarbeitung photographischer Filme besteht durch Reibungs- oder Trenneffekte die Gefahr elektrostatischer Aufladungen. Daraus resultierende Entladungsvorgänge vor dem Entwickeln des Filmmaterials können dann zu örtlich begrenzten Vorbelichtungen führen, die nach der Verarbeitung als dunkle Punkte oder verästelte Linien erkennbar sind. Solche Fehler werden allgemein als "Verblitzungen" bezeichnet. Derartige Ver-

A-G 690

109886/1556

BAD ORIGINAL

blitzungen lassen sich vermeiden, wenn die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche so erhöht wird, daß entstandene elektrostatische Aufladungen in kürzester Zeit abfließen können. Dies gilt für die Filmrückseite, sofern sie keine hydrophile Beschichtung besitzt, in besonderem Maße.

Als antistatische Substanzen sind bereits verschiedenartige Substanzen vorgeschlagen worden. Die Wirkung nichtleitender Verbindungen ist jedoch ungenügend bzw. an eng begrenzte Voraussetzungen gebunden. Niedermolekulare Elektrolyte organischer Natur diffundieren im allgemeinen leicht in Celluloseacetat-Filmunterlagen ein und verlieren schon nach kurzer Zeit ihre Wirksamkeit. Zudem sind ihre mechanischen Eigenschaften, z.B. Abriebfestigkeit, unbefriedigend. Hochmolekulare quaternäre Polyelektrolyte verschleiern im allgemeinen photographische Silberhalogenidschichten. Die Leitfähigkeit bisher vielfach verwendeter hochmolekularer anion-aktiver Polyelektrolyte mit Carboxyl- bzw. Sulfongruppen genügt nicht mehr den steigenden Anforderungen empfindlicherer photographischer Schichten.

Gute elektrostatische Wirkung besitzen die in der deutschen Offenlegungsschrift 1 815 944 beschriebenen Copolymere von sulfonsubstituierten N-Phenylmaleinimiden. Verwendet man diese Copolymerisate als Rückschichten, die direkt auf den im allgemeinen hydrophoben Schichtträgern aufgebracht werden, so tritt ein Nachteil besonders ausgeprägt auf, der allgemein bei dem Antrag von antistatischen Schichten zu erheblichen Schwierigkeiten führt, dies ist die unbefriedigende Haftung auf dem Schichtträger. Zur Verbesserung dieser Haftung sind bereits die verschiedensten Möglichkeiten beschrieben worden. So kann man gemäß der britischen Patentschrift 815 662 entweder besondere Haftschichten verwenden oder haftverbessernde polymere Substanzen den Gießlösungen für die antistatischen Rückschichten zusetzen. Diese Maßnahmen, wie z.B. das Aufbringen einer beson-

deren Haftschrift, stellen selbstverständlich einen zusätzlichen Aufwand dar, der unerwünscht ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, antistatische Rückschichten für photographische Materialien zu entwickeln, die eine ausreichend gute antistatische Wirkung, eine hohe Abriebfestigkeit, verbunden mit ausreichender Haftung auf dem hydrophoben Schichtträger, besitzen.

Es wurde nun ein Verfahren zum Aufbringen antistatischer Rückschichten aus Copolymeren von sulfosubstituierten N-Phenylmaleinimiden auf hydrophobe Schichtträger in photographischen Materialien gefunden, wobei die antistatischen Copolymeren aus wässrig-organischer Lösung aufgebracht werden und wobei diese Lösungen ein Quellmittel für den hydrophoben Schichtträger, auf den die antistatische Rückschicht aufgebracht werden soll, enthalten.

Die in der erfindungsgemäßen Weise zu verwendenden antistatischen Copolymeren sind in der deutschen Offenlegungsschrift 1 815 944 beschrieben. Sie besitzen ein durchschnittliches Molekulargewicht von mindestens 10.000 und enthalten in einer Konzentration von mindestens 40 Mol-% sulfosubstituierte N-Phenylmaleinimide in polymerisierter Form.

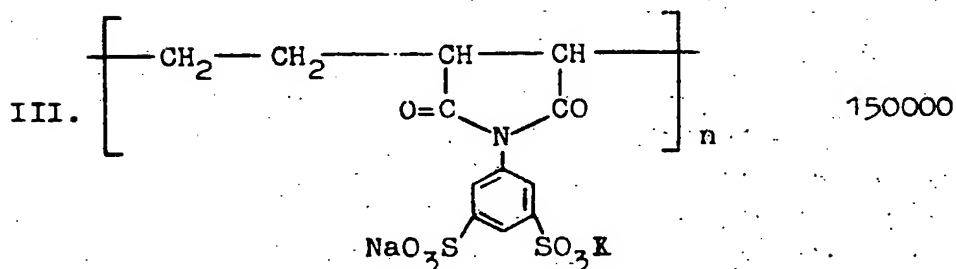
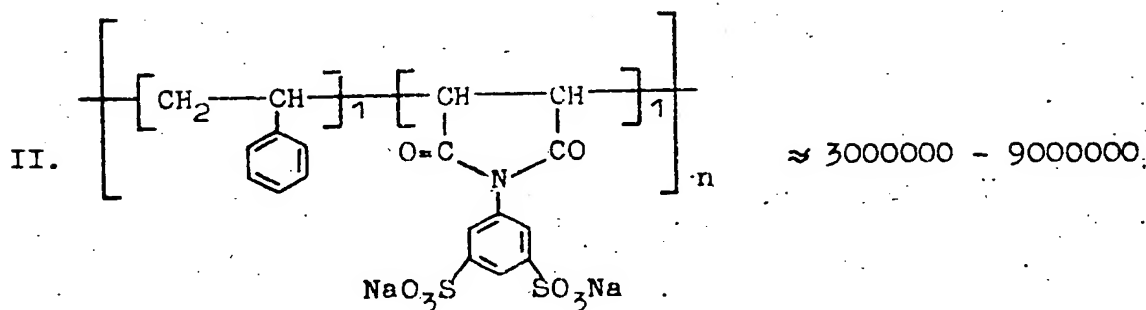
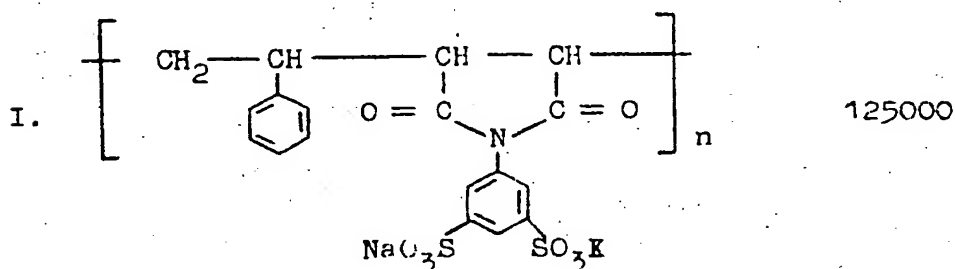
Bevorzugt sind Copolymerisate, die zu 40 - 60 Mol-% aus Einheiten von sulfosubstituierten N-Phenylmaleinimiden bestehen.

Besonders brauchbar sind Polymerisate mit einem Molekulargewicht zwischen 50.000 und 500.000.

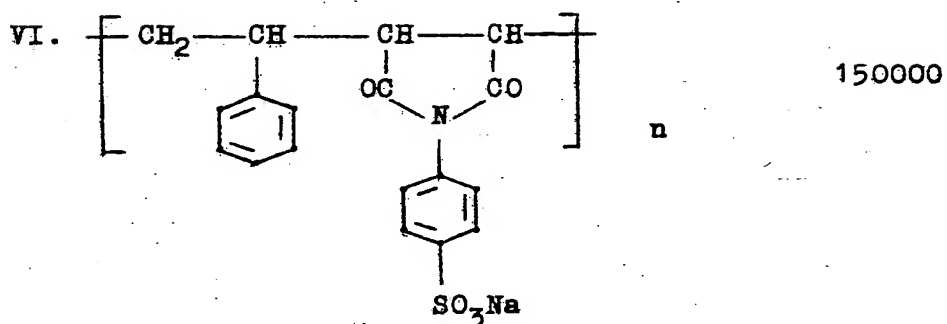
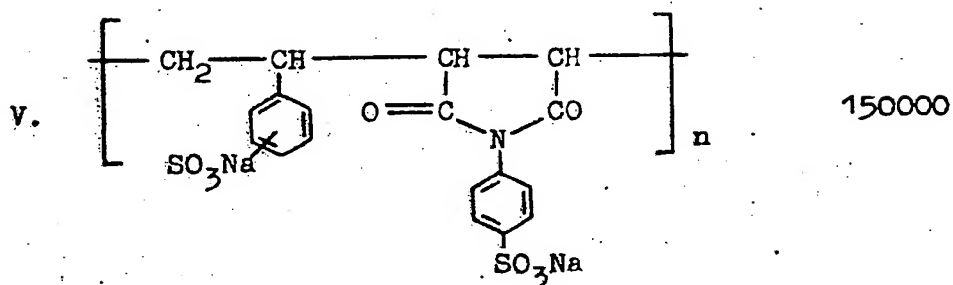
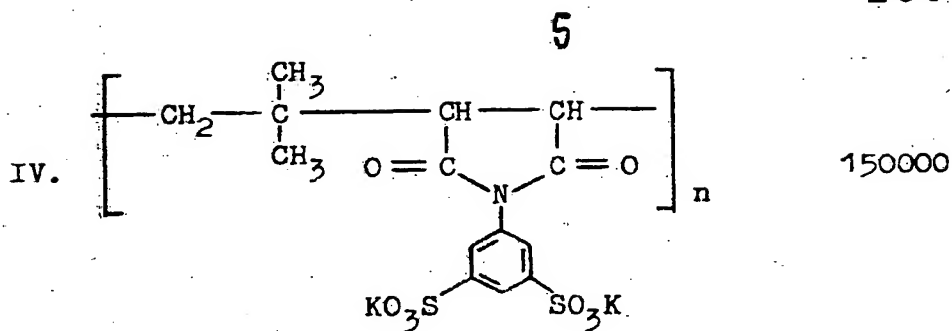
Bei den in der erfindungsgemäßen Weise zu verwendenden Copolymerisaten sind als Comonomere z.B. geeignet: polymerisierbare olefinisch ungesättigte Aliphaten mit bis zu 5 C-Atomen, z.B. Äthylen, Propylen, Butylen oder Isopren, ferner Vinylalkohol,

Vinylester mit aliphatischen Carbonsäuren mit bis zu 5 C-Atomen, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat oder Vinylbutyrat, Vinyläther, wobei die Ätherkomponente aliphatisch ist und bis zu 5 C-Atome enthält, z.B. Vinylisobutyläther, ferner Styrol oder substituierte Styrole, z.B. Sulfogruppen enthaltende Styrole. Bevorzugt geeignet sind Copolymerisate aus Äthylen, Isobutylen und/oder Styrolen mit sulfosubstituierten N-Phenylmaleinimiden.

Im folgenden sind einige bevorzugt geeignete Verbindungen mit Formeln und durchschnittlichem Molgewicht angegeben:



2036717



Die in der erfindungsgemäßen Weise zu verwendenden Verbindungen sind auf verschiedenen zum Stand der Technik gehörenden Wegen zugänglich, vorzugsweise durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid-copolymerisaten mit entsprechenden aromatischen Aminosulfonsäuren oder deren Alkalisalzen in wässrigem oder nichtwässrigem Medium bei Temperaturen über 120°C, wobei unter Wasseraustritt der Maleinsäureimidring entsteht. Die Polymerisate können auch durch Sulfonierung von Copolymerisaten des N-Phenylmaleinimids,

die entweder durch Copolymerisation des N-Phenylmaleinimids oder nachträgliche Umsetzung von Maleinanhydridcopolymerisaten mit Anilin unter Imidierung zugänglich sind.

Im folgenden sei die Herstellung einiger Polymerisate beispielhaft beschrieben; die angegebenen Teile sind Gewichtsteile:

Polymerisat I

In 17.000 Teilen H_2O werden 600 Teile NaOH und 4.500 Teile Anilin-3,5-disulfonsäure-monokaliumsalz gelöst. Sodann setzt man 3.000 Teile eines annähernd alternierend aufgebauten Maleinanhydrid-Styrol-Copolymerisates mit einem in Dimethylformamid bei 25°C gemessenen η -Wert von 0,56 (Mol-Gewicht ca. 100.000) hinzu und erhitzt im Autoklaven 10 Stunden auf 175°C, wobei eine klare Lösung des Polymerisates I entsteht.

Polymerisat II

Es wird wie bei Polymerisat I gearbeitet, nur verwendet man ein annähernd alternierend aufgebautes Maleinanhydrid-Styrol-Copolymerisat mit einem η -Wert von 1,5 (Mol-Gewicht ca. 2.500.000).

Polymerisat III

300 Teile Anilin-3,5-disulfonsäure-monokaliumsalz und 40 Teile NaOH werden in 900 Teilen Wasser gelöst und mit 130 Teilen eines alternierend aufgebauten Äthylen-Maleinanhydrid-Copolymerisates vom η -Wert 0,91 (Mol-Gewicht ca. 50.000) versetzt. Sodann erhitzt man 10 Stunden auf 170°C und erhält eine klare Lösung des Polymerisates III.

Polymerisat IV

300 Teile Anilin-3,5-disulfonsäure-monokaliumsalz und 40 Teile NaOH werden in 1.500 Teilen Wasser gelöst. Sodann setzt man 152 Teile annähernd alternierend aufgebautes Isobutylen-Maleinanhydrid-Copolymerisat vom η -Wert 0,7 (Mol-Gewicht ca. 65.000) hinzu und erhitzt 10 Stunden auf 175°C, wobei eine klare Lösung des Polymerisats IV entsteht.

Polymerisat V

In 300 Volum-Teilen trockenem SO_2 werden bei -60°C 10 Teile trockenes flüssiges SO_3 gelöst. Unter gutem Rühren werden anschließend 20,2 Teile alternierendes Styrol-Maleinanhydrid-Copolymerisat eingetragen. Man rührt 8 Stunden bei ca. -50°C und läßt anschließend abdampfen. Sodann wird das so erhaltene, im aromatischen Kern sulfonierte Polymerisat mit 8 Teilen NaOH und 17,4 Teilen Sulfanilsäure in 140 Teilen Wasser gelöst und 10 Stunden auf 175°C erhitzt, wobei sich die Imidierung vollzieht. Man erhält eine klare Lösung des Polymerisats V.

Die in der erfindungsgemäßen Weise zu verwendenden Polymerisate sind bevorzugt vollständig imidiert. Im Prinzip geeignet sind jedoch auch entsprechende Polymerisate, die in geringem Umfang noch Maleinsäure- oder Maleinanhydrid-Einheiten oder auch das Halbamid enthalten.

Das Auftreten derartiger Verseifungsprodukte läßt sich auch bei der oben beschriebenen Herstellung in wässrigem Medium nicht immer mit Sicherheit ausschließen, so daß die obige Formel nur als Näherungsformel anzusehen ist und für die Gesamtheit des Polymerisatmoleküls mitunter nicht streng zutrifft.

Die antistatischen Copolymeren werden in schwach saurer oder neutralisierter Form aus wässrigen Lösungen, die einen pH-Wert zwischen 3 und 7 besitzen und die in Mengen von 10 bis 90 Vol.-% ein Quellmittel für den jeweiligen hydrophoben Schichtträger des photographischen Materials enthalten, auf den Schichtträger aufgetragen. Die wichtigsten Schichtträger für photographische Materialien sind Celluloseester, wie Celluloseacetate oder Cellulosebutyrate, oder Polyester, insbesondere solche auf Basis von Polyäthylenterephthalat.

Geeignete Quellmittel für Celluloseester, wie Celluloseacetat-Schichtträger, sind Aceton, Methyläthylketon, Methylenchlorid, Chloroform, Äthylenglykolmonomethyläther, Äthylenglykolmonomethyläthermonoacetat, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und andere.

Für Schichtträger aus Polyestern, insbesondere Polyäthylenterephthalat, eignen sich beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, Resorcin, m-Kresol, *o*-Naphthol, Anilin, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Trifluoressigsäure sowie Chloralhydrat.

Durch geeignete Abstimmung der Mengenverhältnisse ist schließlich die Antragsqualität der Schichten, insbesondere Gleichmäßigkeit und Klarheit, in weiten Grenzen beeinflussbar.

Der Feststoffgehalt der Lösungen kann bis zu 5 Gew.-% betragen. Bevorzugt werden jedoch Lösungen mit Konzentrationen zwischen 0,2 und 1,0 %, die je nach Antragsbedingungen zu Auftragsmengen zwischen 20 und 500 mg/qm führen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden den Verarbeitungslösungen für die antistatischen Schichten als Lösungsvermittler organische Lösungsmittel zugesetzt. Diese können in Mengen bis zu 90 Vol.-% der Verarbeitungslösungen gesetzt werden. Zur Vereinfachung der Trocknung werden bevorzugt niedrigsiedende organische Lösungsmittel verwendet, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Methylacetat, Äthylacetat oder Ähnliche.

Den erfindungsgemäßen Antistatik-Schichten können als Hilfsmittel oberflächenaktive Substanzen wie anionische oder nichtionische Netzmittel zugesetzt werden. Zur Erzielung besonderer Effekte ist auch der Zusatz von nichtleitenden Hochmolekularen, wie Celluloseacetat, Cellulosenitrat, Polyvinylacetat, Vinylchlorid-

Vinylacetat-Copolymere, Vinylidenchlorid-Acrylnitril-Copolymere, Polymethacrylsäureester oder anderen möglich. Der Gewichtsanteil von derartigen nichtleitenden Polymeren sollte jedoch 50 % nicht überschreiten, um die antistatische Wirksamkeit nicht zu gefährden. Ferner können Gleitmittel, Mattierungsmittel, Farbstoffe oder andere Produkte in den genannten Grenzen zugesetzt werden.

Die leitfähige Schicht kann ferner mit anderen Substanzen überschichtet werden, ohne daß ihre antistatische Wirksamkeit verloren geht. So können zur Verbesserung der Gleitfähigkeit Wachsschichten angetragen werden. In einer besonderen Ausführungsform wird auf eine erfindungsgemäße leitfähige Schicht eine Antihaloschicht gemäß DAS 1 028 881 oder DAS 1 240 397 aufgebracht.

Zur Prüfung der Wirksamkeit wird der elektrische Oberflächenwiderstand zwischen 10 cm langen Normalelektroden im Abstand von 1 cm nach DIN 53 482 bzw. VDE 0303, Teil 3, bei 20°C und 60 % relativer Feuchtigkeit gemessen.

Beispiel 1

Auf einen Schichtträger aus Celluloseetriacetat wird eine Lösung folgender Zusammensetzung aufgebracht:

3,5 g Polymerisat I
147 ml Wasser
350 ml Methanol
500 ml Aceton

Die Messung des Oberflächenwiderstandes nach dem Trocknen der Schicht ergibt einen Wert von $1,2 \cdot 10^7$ Ohm.

Beispiel 2

Auf einen Schichtträger aus Cellulosetriacetat wird folgende Lösung aufgebracht:

3,5 g Polymerisat VI
97 ml Wasser
100 ml Methanol
700 ml Aceton
100 ml Dimethylformamid

Die völlig klare Schicht besitzt nach dem Trocknen einen Oberflächenwiderstand von $4,1 \cdot 10^7$ Ohm.

Beispiel 3

Auf einen Schichtträger aus Polyäthylenterephthalat wird die folgende Lösung aufgetragen:

5 g Polymerisat VI
195 ml Wasser
450 ml Äthanol
550 g Monochloressigsäure

Die Schicht besitzt einen Oberflächenwiderstand von $3,2 \cdot 10^7$ Ohm.

Beispiel 4

Auf eine Antistatik-Rückschicht aus

5 g Polymerisat I
145 ml Wasser
350 ml Methanol
500 ml Aceton

Oberflächenwiderstand $1,1 \cdot 10^7$ Ohm

wird eine alkalilösliche Antihaloschicht mit einem nitrierten Styrol-Acrylsäure-Copolymeren und einem Kondensationsprodukt aus p-Hydroxybenzoesäure und Formaldehyd gemäß DAS 1 240 397 als Bindemittel sowie geeigneten Farbstoffen aufgetragen. Nach Überschichtung der leitfähigen Schicht beträgt der Oberflächenwiderstand $3 \cdot 10^7$ Ohm.

Als Farbstoffe sind z.B. die in den deutschen Patentschriften 953 574 und 1 008 114 beschriebenen geeignet.

Die obengenannten Schichtträger enthalten auf der der antistatischen Schicht abgekehrten Seite des Schichtträgers lichtempfindliche Silberhalogenidgelatineemulsionsschichten. Diese können - wie in der deutschen Offenlegungsschrift 1 815 944 beschrieben - ebenfalls antistatische Schichten tragen.

Patentansprüche

- ① Verfahren zur Herstellung von photographischen Materialien mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht und einer antistatischen Rückschicht aus einem Polymerisat von olefinisch ungesättigten Monomeren mit einem Molgewicht von mindestens 10.000, das mindestens 40 Mol-% sulfosubstituierter N-Phenylmaleinimide in polymerisierter Form enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die antistatische Rückschicht aus einer wässrigen Lösung des antistatischen Copolymeren mit einem Gehalt an Quellmitteln für den Schichtträger in Mengen von bis 90 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Antragslösung, auf den Schichtträger aufgetragen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Antragslösung für die antistatische Rückschicht zusätzlich als Lösungsvermittler organische Lösungsmittel enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Copolymerisat mit einem Molgewicht zwischen 50.000 und 500.000 verwendet wird.
4. Photographisches Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Copolymerisat von sulfosubstituierten N-Phenylmaleinimiden mit Styrol, dessen Phenylring sulfosubstituiert sein kann, Äthylen und/oder Isobutylen verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymerisat mit einem Gehalt von 40 - 60 Mol-% an Einheiten von sulfosubstituierten N-Phenylmaleinimiden verwendet wird.

2036717

13

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf die antistatische Schicht eine Antihaloschicht aufgetragen wird.

BEST AVAILABLE COPY

A-G 690

- 13 -

109886/1556

BAD ORIGINAL